Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Über die Formen des Bibromkampher $C_{10}H_{14}Br_2O$.

Von dem c. M. V. Ritter v. **Zepharovich.**

In meiner früheren Mittheilung [1] über die Krystalle dieser Verbindung, bemerkte ich, dass von derselben zwei physikalisch-isomere Modificationen zu bestehen scheinen, die eine mit dem Schmelzpunkte bei 60—61° C., welche von Kachler u. Spitzer dargestellt und von mir untersucht wurde und eine zweite, deren Krystalle nach Montgolfier mit den vorigen verglichen, eine differente, wenn auch ähnliche Form besitzen; der Schmelzpunkt der letzteren wurde nicht bestimmt, es lag aber von Swarts eine Angabe mit 114·5° C. vor, welche stark von der obigen abweicht. In neuerer Zeit fand Schiff [2] den Schmelzpunkt des Bibromkampher bei 57° und bezeichnete die Ziffer bei Swarts als Druckfehler; Armstrong und Matthews gaben gleichfalls 57° als Schmelzpunkt an. [3]

Unlängst haben Kachler und Spitzer bei der Darstellung des Bibromkampher unter den gleichen Umständen wie früher, durch Behandlung des Monobromkampher mit Brom, Kryställchen von der obigen Zusammensetzung erhalten, die schwer in Alkohol löslich sind und deren Schmelzpunkt zwischen 114 und 115° C. liegt.

Aus derselben Mutterlauge hatte sich auch, jedoch in geringerer Menge, Bibromkampher vom Schmelzpunkte 60—61°, der in Alkohol leichter löslich ist, abgeschieden. Die Krystalle des schwerer schmelzbaren und löslichen Bibromkampher (β) besitzen, wie aus meiner Untersuchung hervorgeht, im Vergleiche

---

[1] Diese Sitzb. 1881, I. Abth. LXXXIII. Bd. S. 537.

[2] Gaz. de chim. XI, 178.

[3] Berl. Ber. 1878, 150.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

mit jenen der leichter schmelzbaren gleichen Verbindung (α) eine differente, aber in einer Zone ähnliche Form und dürften die ersteren wohl mit jenen übereinstimmen, welche von Montgolfier gemessen wurden. [1]

In chemischer Beziehung verhalten sich die beiden Bibromkampher wesentlich verschieden gegen gewisse Reagentien; die beiden Modificationen sind daher nicht physikalisch-isomer, wie zuerst nach der Verwandtschaft ihrer Formen vermuthet wurde. Über die Darstellung derselben entnehme ich den Angaben von Kachler und Spitzer das Folgende:[2]

„Bei der Einwirkung von Brom auf Monobromkampher $C_{10}H_{15}BrO$ entstehen zwei isomere Bibromkampher $C_{10}H_{14}Br_2O$. Wendet man die der Gleichung $C_{10}H_{15}BrO + 2Br = C_{10}H_{14}Br_2O + HBr$ entsprechende Menge Brom an und erhitzt in zugeschmolzenen Röhren auf 120—125° C., so entsteht bei 61° C. schmelzender α Bibromkampher. Lässt man dagegen einen Überschuss von Brom, etwa die doppelte Menge einwirken, so bildet sich β Bibromkampher, der bei 115° C. schmilzt. Der α Bibromkampher kann auch zum Theil durch andauerndes Erhitzen mit einem Überschusse von Brom in geschlossenen Gefässen auf 120° C. in den β Bibromkampher übergeführt werden."

Die physikalischen Merkmale der beiden isomeren Bibromkampher sind die folgenden:

	Schmelzpunkt	Form	
(α)	60— 61° C.	rhombisch,	$a:b:c = 0{\cdot}7925:1:0{\cdot}5143$
(β)	114—115° C.	„	„ $0{\cdot}9501:1:0{\cdot}5206$

[1] Die aus Montgolfier's (M) und meinen (Z) Messungen folgenden Elemente des β-Bibromkampher sind:

$a:b:c = 0{\cdot}9668:1:0{\cdot}5343$ (M)
$0{\cdot}9501:1:0{\cdot}5206$ (Z)

In den krystallograph. Daten in Montgolfier's Abhandlung (Bull. soc. chim. T. 23, 1875. p. 253; Ann. chim. et phys. [5] T. 14, 1878 p. 114) finden sich, wie bereits von mir (a. a. o.) und von Arzruni (Kryst. Zeitschr. 5. Bd., S. 638) erwähnt wurde, viele Unrichtigkeiten. Von wem die Messungen stammen, ist eigentlich fraglich, denn nach dem Bull. wurden sie von Dieulafait in Marseille, nach den Ann. von Montgolfier selbst ausgeführt; meine frühere Anfrage bei Ersterem wegen mancher Widersprüche blieb unbeantwortet.

[2] Akad. Anzeiger, 16. März 1882.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Beide Modificationen krystallisiren aus alkoholiger Lösung in wesentlich gleichen Combinationen, [1]

$$(010) \; . \; (011) \; . \; (110),$$
$$\infty P\bar{\infty} \quad P\bar{\infty} \quad \infty P$$

welche bei Mod. (β) durch das herrschende Brachypinakoid als rectanguläre Täfelchen mit zugeschärften Rändern erscheinen; sie sind meist nach der Brachyaxe gestreckt und erreichen höchstens 2 Mm. Breite bei 1 Mm. Höhe. Mit äusserst geringer Ausdehnung und selten wurden (101) $= P\bar{\infty}$, (210) $= \infty P\bar{2}$ und (111) $= P$ beobachtet. Die (010)-Flächen gaben gewöhnlich mehrere Reflexe und wurden daher die Kanten mit (011) und (110) nicht zur Berechnung der Elemente benützt; die letzteren Flächen sind zur Messung geeigneter und erwiesen sich jene von (110) im Allgemeinen als die vorzüglicheren. Von Montgolfier wurden nebst (010), (011), (110), (210) noch (100) $= \infty P\bar{\infty}$ (021) $= 2P\bar{\infty}$ und b^1 (?), sowie eine undeutliche Spaltbarkeit nach (001) angegeben.

Die folgenden Normalenwinkel beziehen sich auf den β-Bibromkampher.

	Berechnet	Gemessen		
		Mittel	Z	Grenzwerthe
011 : 010	62°30	62 32	23	61°48—63°16
$0\bar{1}1$	—	55 0	16	54·50—55·20
101 : 010	90 0	90 1	1	— —
$\bar{1}01$	57 26	—	—	— —
011	38 56	38 32	1	— —
110 : 010	46 28	46 25	35	45·39—47·13
$1\bar{1}0$	—	87 4	17	86 46—87 21
011	71 27 1/3	71 22	4	71 14—71 33
101	69 36 3/4	69 37	2	69 33—69 42
210 : $2\bar{1}0$	50 49	51 1	2	50 58—51 4
110	18 7 1/2	17 55	6	17 39—18 10
101	64 16 1/2	64 19	1	— —
111 : 010	65 27 3/4	—	—	— —
011	25 55 1/4	25 32	1	— —
101	24 32 1/4	24 19	1	— —

[1] Diese Sitzungsber. a. a. o. Taf. I, Fig. 2,

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Die papierdünnen Täfelchen löschen auf (010) das pol. Licht parallel den Kanten mit (110) und (011) aus und lassen im Öl undeutliche Anzeichen einer Ebene der optischen Axen parallel (001) erkennen.

Zur Vergleichung der wichtigsten Winkel der beiden Modificationen diene die nachstehende Tabelle, in welcher bei Modif. (β) die Daten Montgolfier's in Klammern beigesetzt sind.

Modif.	Schmelzp.	(011 : 011)	(101 : 101)	(110 : 110)	(111 : 010)
(β)	114—115° C.	55°0 (56°14)	57°26	87°4′ (88° 2)	65°27¾
(α)	60— 61° C.	54°26[1]	65·58	76 47½	66°40

Vom α-Bibromkampher erhielt ich in jüngster Zeit von den Herren Dr. Kachler und Dr. Spitzer vorzügliche Krystalle, an welchen sich einige neue Beobachtungen anstellen liessen. Die aus einer Lösung in Petroleumäther gewonnenen Kryställchen unterscheiden sich von den aus alkoholiger Lösung gebildeten (s. d. frühere Mittheilung) durch das Auftreten der Pyramide (111) in hemiedrischer Entwicklung bei etwas differentem Habitus der Combinationen, bedingt durch die gewöhnlich gleichmässige Ausbildung von r (101) und q (011) und das Vorwalten von p (110) über b (010). Für (111) ergibt sich aus den Elementen Seite 2.

	Berechnet	Gemessen		
		Mittel	Z	Grenzwerthe
111 : 010	66°40	66·37½	2	66°36′ —39′
110	50 22½	50 19¾	4	50 17 —23
011	29 59½	30 1½	3	29 59½ —30°5′
101	23 20	23 20½	2	23 20 —21
$\bar{1}\bar{1}1$	79 15	79 22	1	— —

[1] Diese Sitzungsber. a. a. O. S. 538, Z. 10 u. setze 54°26, statt 55°26.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

An grossen Krystallen gleichfalls aus einer Lösung in Petroleumäther erhalten, konnten die optischen Verhältnisse genauer bestimmt werden, als dies früher möglich war.

Die Ebene der optischen Axen ist parallel zu (001), die erste (—) Bissectrix parallel zur Brachyaxe, $\rho > v$.

Es wurden mehrere Platten annähernd senkrecht auf die erste (parallel 100) und auf die zweite Bissectrix (parallel 010) hergestellt, was bei den häufigen Hohlräumen in den Krystallen mit einiger Schwierigkeit verbunden war; zu den folgenden Versuchen konnten zwei Platten nach (100) und eine nach (010), an denen Flächen von (110) erhalten blieben, benützt werden; die Auslöschungsrichtungen auf denselben waren parallel und normal zu den Kanten mit (110).

Der Winkel der optischen Axen in Luft [1] ist im Mittel aus je zehn Beobachtungen:

$$2E \begin{cases} \text{roth} = 91°25, \text{ (Li)} \\ \text{gelb} = 90\ 38 \text{ (Na)}. \end{cases}$$

Messungen im Mohnöl ergaben ebenfalls im Mittel aus je zehn Ablesungen:

		1. Platte	2. Platte	Mittel
$2H_a$	roth	$= 57°55'$	$- 58°11'$	$- 58°3'$
	gelb	$= 56\ 47$	$- 57\ 27$	$- 57\ 7$
	blau [2]	$=$ —	$- 55\ 14$	—
$2H_o$	gelb	$= 127°37.$		

Die letztere Bestimmung ist eine approximative, da durch die unvollkommene Platte nach (010) die beiden Axen nur undeutlich sichtbar waren; die Grenzwerthe der Ablesungen sind 125—130°. — Die Angaben für $2H_a$ sind entsprechend der besseren Beschaffenheit der beiden Platten nach (100) in genügender Übereinstimmung. Der Fehler der beiden Flächen der 1. Platte war 0°41′; an derselben wurde auch die Distanz der beiden Axen von der Plattennormale bestimmt und wurde zu diesem Ende — da eine Reflexion der Mikrometertheilung von der Glasfläche im Öl nicht erfolgt — die Krystallplatte auf eine Spiegellamelle, deren Belegung an der betreffenden Stelle ent-

[1] In der früheren Mittheilung ist 2E unrichtig angegeben.

[2] Kupferoxydammon.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

fernt wurde, geklebt. Die Abweichung betrug $\pm 0°20'$. Die Grenzwerthe der einzelnen Ablesungen fallen innerhalb eines Grades.

Aus den obigen Daten folgt der innere Winkel der optischen Axen für Gelb

$$2V_a = 56° 5'$$

sowie der mittlere Hauptbrechungs-Exponent für Gelb

$$\beta = 1 \cdot 512.$$